

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 2002-543224  
Date of National Publication: December 17, 2002  
International Class(es): C08F 8/36, B01J 20/26, B01J 39/20,  
G01N 30/48  
(50 pages in all)

---

Title of the Invention: Sulphonated Polymer Resin and  
Preparation Thereof

Patent Appln. No. 2000-614300  
Filing Date: April 20, 2000  
Date of Filing Translation: October 23, 2001  
International Filing No. PCT/FI00/00350  
International Publication No. WO00/64951  
International Publication Date: November 2, 2000  
Priority Claimed: Serial No. 990923  
Filing Date: April 23, 1999  
Country: Finland

Applicant(s): DANISCO FINLAND OY

Inventor(s): Ari KÄRKI  
Erkki PAATERO  
Heikki HEIKKILÄ  
Heikki MONONEN  
Hannu PAANANEN  
Jari TIIHONEN

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-543224

(P2002-543224A)

(43) 公表日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 8/36		C 0 8 F 8/36	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/26		B 0 1 J 20/26	L 4 J 1 0 0
39/20		39/20	
G 0 1 N 30/48		G 0 1 N 30/48	M
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-614300(P2000-614300)  
(86) (22) 出願日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)  
(86) 国際出願番号 P C T / F I 0 0 / 0 0 3 5 0  
(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 6 4 9 5 1  
(87) 国際公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)  
(31) 優先権主張番号 9 9 0 9 2 3  
(32) 優先日 平成11年4月23日 (1999. 4. 23)  
(33) 優先権主張国 フィンランド (F I)

(71) 出願人 ダニスコ フィンランド オイ  
フィンランド, エフ アイ エヌ-02150  
エスボー, ケイラランタ 9  
(72) 発明者 アリ カルキ  
フィンランド エフアイエヌ-48100 コ  
トカ キメンラアクソンカツ 20 ディー  
151  
(72) 発明者 エルッキ パアテロ  
フィンランド エフアイエヌ-02700 カ  
ウニアイネン カバリンチー 13 シー  
(74) 代理人 弁理士 尊 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化されたポリマー樹脂及びその調製

(57) 【要約】

【課題】 スルホン化を膨潤剤なしに実行し、従来のスルホン化した樹脂と比較してより安定なスルホン化したポリマー樹脂及びその調製方法の提供。

【解決手段】 実質的にポリマー粒子の殻層において、実質的に純粋なガス状の三酸化硫黄により非膨潤ポリマーをスルホン化することにより調製されることを特徴とするスルホン化されたポリマー樹脂及びそれらの調製方法。スルホン化するポリマーは、例えばスチレン-DV Bコポリマーであり得る。本発明による樹脂は、例えばクロマトグラフィー用樹脂、イオン交換樹脂及び触媒樹脂として使用可能である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】実質的にポリマー粒子の殻層において、実質的に純粋なガス状の三酸化硫黄により非膨潤ポリマーをスルホン化することにより調製することを特徴とするスルホン化されたポリマー樹脂。

【請求項 2】スルホン化の前に、ポリマーを含有する反応空間を減圧にさらすことにより調製されることを特徴とする請求項 1 記載のポリマー樹脂。

【請求項 3】前記反応空間は、10000パスカル（Pa）以下の圧力、好ましくは1000パスカル以下、そして最も好ましくは50ないし100パスカルの間の圧力にさらすことを特徴とする請求項 2 記載のポリマー樹脂。

【請求項 4】前記ポリマーは、ポリエチレン以外であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 5】前記ポリマーは、芳香族アルケニルポリマーであり、好ましくは架橋された芳香族アルケニルポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 6】前記ポリマーはスチレン骨格を有することを特徴とする請求項 5 記載のポリマー樹脂。

【請求項 7】前記架橋剤は、ジビニルベンゼン、イソプレン、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリコールジメタクリレート又はグリコールジアクリレートのような芳香族アルケニル又は脂肪族架橋剤であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のポリマー樹脂。

【請求項 8】前記ポリマーはゲル型ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 9】前記ポリマーは、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 10】前記ポリマーの前記架橋度は、0.5ないし12%DVBの間、好ましくは1ないし10%DVBの間であることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のポリマー樹脂。

【請求項 11】前記ポリマーは、大多孔性ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 7、又は 9 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 12】前記ポリマーの前記架橋度は、4 ないし 30% DVB の間、好ましくは 8 ないし 20% DVB の間であることを特徴とする請求項 11 記載のポリマー樹脂。

【請求項 13】前記ポリマーは、20 ないし 120℃、好ましくは 40 ないし 80℃の温度においてスルホン化されることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 14】前記ポリマーの前記スルホン化度は、0.1 ないし 5.5 ミリ当量／グラムの間、好ましくは 0.2 ないし 5.5 ミリ当量／グラム、さらに好ましくは 0.2 ないし 4.2 ミリ当量／グラム、そして最も好ましくは 1 ないし 3 ミリ当量／グラムの間であることを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 15】前記ポリマーは粒子の形態であることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 16】前記ポリマーは球形であることを特徴とする請求項 15 記載のポリマー樹脂。

【請求項 17】前記ポリマーの前記粒度分布は、UC 単位で 1 ないし 1.7 の間、好ましくは 1 ないし 1.25 の間であることを特徴とする請求項 15 又は 16 記載のポリマー樹脂。

【請求項 18】前記ポリマーは、微粉碎された形態にあることを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 19】ポリマー樹脂は、イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし 18 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 20】ポリマー樹脂は、強酸性の陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 19 記載のポリマー樹脂。

【請求項 21】非膨潤状態のポリマーを実質的にポリマー粒子の殻層において実質的に純粋なガス状三酸化硫黄によりスルホン化することを特徴とするスルホン化されたポリマー樹脂の調製方法。

【請求項 22】スルホン化の前に前記ポリマーを含有する反応空間を減圧にさらすことを特徴とする請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】前記反応空間を 10000 パスカル以下の圧力、好ましくは 1000 パスカル以下、そして最も好ましくは 50 ないし 100 パスカルの間の圧力にさらすことを特徴とする請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】前記ポリマーはポリエチレン以外であることを特徴とする請求項 21 ないし 23 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 25】スルホン化する前記ポリマーは、芳香族アルケニルポリマー、好ましくは架橋された芳香族アルケニルポリマーであることを特徴とする請求項 21 ないし 24 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 26】前記ポリマーはスチレン骨格を有することを特徴とする請求項 25 記載の方法。

【請求項 27】前記架橋剤は、ジビニルベンゼン、イソプレン、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリコールジメタクリレート又はグリコールジアクリレートのような芳香族アルケニル又は脂肪族架橋剤であることを特徴とする請求項 25 又は 26 記載の方法。

【請求項 28】スルホン化する前記ポリマーは、ゲル型ポリマーであることを特徴とする請求項 25 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】スルホン化する前記ポリマーは、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーであることを特徴とする請求項 21 ないし 28 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 30】前記ポリマーの前記架橋度は、0.5 ないし 12% DVB の間、好ましくは 1 ないし 10% DVB の間であることを特徴とする請求項 28 又は 29 記載の方法。

【請求項 31】スルホン化する前記ポリマーは、大多孔性ポリマーであることを特徴とする請求項 21 ないし 27、又は 29 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 32】前記ポリマーの前記架橋度は、4 ないし 30% DVB の間、好ましくは 8 ないし 20% DVB の間であることを特徴とする請求項 31 記載の方法。

【請求項 33】20 ないし 120℃、好ましくは 40 ないし 80℃の温度において前記ポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項 21 ないし 32 項のい

いずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 34】0.1 ないし 5.5 ミリ当量／グラムの間、好ましくは 0.2 ないし 5.5 ミリ当量／グラム、さらに好ましくは 0.2 ないし 4.2 ミリ当量／グラム、そして最も好ましくは 1 ないし 3 ミリ当量／グラムの間のスルホン化度まで前記ポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項 21 ないし 33 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】スルホン化する前記ポリマーは粒子の形態であることを特徴とする請求項 21 ないし 34 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 36】スルホン化する前記ポリマーは球形であることを特徴とする請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】スルホン化する前記ポリマーの前記粒度分布は、UC 単位で 1 ないし 1.7 の間、好ましくは 1 ないし 1.25 の間であることを特徴とする請求項 35 又は 36 記載の方法。

【請求項 38】前記樹脂は、微粉碎された形態にあることを特徴とする請求項 21 ないし 37 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 39】前記ポリマー樹脂は、イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 21 ないし 38 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 40】前記ポリマー樹脂は、強酸性の陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 39 記載の方法。

【請求項 41】請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂の使用は、クロマトグラフィー用樹脂である。

【請求項 42】請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂のイオン交換樹脂としての使用。

【請求項 43】請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂の触媒樹脂としての使用。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】****(発明の背景)**

本発明は、スルホン化したポリマー、特にイオン交換樹脂及びそのような樹脂の調製に関する。本発明は、とりわけ、その殻層がスルホン化されたポリマー樹脂、及びそれらの調製に関する。スルホン化するポリマー材料は典型的に、例えば架橋されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー（ジビニルベンゼンで架橋されたスチレンコポリマー）である。得られたスルホン化したポリマー樹脂は、例えばクロマトグラフィー用樹脂、イオン交換樹脂及び触媒樹脂として球形か又は微粉碎された形態のどちらかで使用できる。

**【0002】****【従来の技術】**

ポリスチレンを基盤とした樹脂は、慣習的には、例えば膨潤剤（大抵はクロロヒドロカーボン）中において濃硫酸によりスルホン化される。しかしながら、クロロヒドロカーボンの使用は、環境的理由の為に減少している。ポリスチレンを基盤とした樹脂はまた、ガス状の三酸化硫黄により直接にスルホン化されている。しかしながら、ポリマー粒子が完全にスルホン化された得られた生成物は、物理的に安定ではなく壊れる傾向にあることが注目されている。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

ヨーロッパ特開 0, 361, 685 号公報（ローム アンド ハース 社）は、部分的に官能化された、例えばスルホン化されたポリマー樹脂粒子及びそれらの生成法を記載している。その方法は、利用し易い官能化可能部位の 68 ないし 98% が官能化（例えばスルホン化）されているポリマー樹脂粒子を与えている。未官能化部位は前記粒子の内部核に位置しているのに対し、官能基は前記粒子の殻層に位置している。官能化の深さは、例えばポリマー粒子の平均粒径の 0.32 ないし 0.75 倍となることができる。この記載において、スルホン化は、常圧において、120 ないし 140℃ のような高温で濃硫酸を用いて実行される

## 【0004】

アメリカ合衆国特許3, 252, 921号公報（ダウケミカル株式会社）は、最初に膨潤剤（クロロヒドロカーボン）を使用することにより、そしてその後にクロスルホン酸或いは液体三酸化硫黄を用いて事実上のスルホン化を実行することによる芳香族アルケニルポリマー樹脂の部分的／不均質なスルホン化を記載している。これはスルホン化された殻層を有するポリマー粒子を与える。

## 【0005】

ドイツ公開特許公報2, 627, 877号公報（住友化学株式会社）の実施例3は、真空中でのガス状の三酸化硫黄による繊維状ポリエチレンのスルホン化を記載している。請求項4によると、その方法は、10ないし90℃の低温で実行されている。スルホン化度は0.01ないし10ミリグラム当量／グラムのような広い範囲内で変化してもよい。スルホン化試薬は、好ましくはSO<sub>3</sub>の10ないし80容量%の範囲の濃度を有したと言われている。スルホン化ガスのSO<sub>3</sub>量がより高くなると、スルホン化反応は均一の方法では進行しない。

## 【0006】

フランス特許1, 280, 353号公報（ローム アンド ハアス 社）は、常圧におけるガス状の三酸化硫黄（大抵は空気との混合物）による大多孔性の芳香族ビニルポリマーのスルホン化を記載している。実施例によると、その温度は60ないし100℃で変化する。前記公報は、部分的にスルホン化された生成物の調製を開示していない。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

## （定義）

樹脂がスルホン化される程度は、乾量容量で通常与えられるそれらのスルホン化度により示される。モノスルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー樹脂の理論乾量容量（ベンゼン環あたりの1つのスルホン基）は4.8ないし5.4ミリグラム当量／グラムの間で変化する。

## 【0008】



イオン交換樹脂の必要不可欠な性質の 1 つは、それらの容量である。スルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー樹脂の容量は、樹脂の 1 質量及び／又は容積単位あたりどれだけ多くの  $H^+$  イオンを交換することが出来るかを示している。その容量は、乾量容量又は容積容量として与えられ得る。乾量容量は、乾燥樹脂の 1 グラムあたりのミリ当量（ミリ当量／グラム）として示され、容積容量は、完全に膨潤された樹脂の 1 リットルあたりの当量（当量／リットル）として示される。

#### 【0009】

樹脂が 1 つの媒体からもう 1 つへ移されるとき、その樹脂は膨潤するかまたは収縮する。容積の大きな変化は、カラム中での樹脂の使用を妨げ、それゆえ、容積の変動は最小限であるべきである。

#### 【0010】

樹脂の粒度及びそれらの分布は、質量転換の速度論、バックドベッドを超える圧力低下、流れ流路形成及びベッドの充填度のようなイオン交換樹脂の特性に本質的に影響する。樹脂の平均粒度又は平均球寸法（樹脂粒子は大抵、球形である）は、異なる大きさの画分の容積又は質量割合に基づく平均値を意味する。球寸法の分布の鋭さは、均一性係数（UC）によって一般的に記載される。この係数は、樹脂粒子の 40% を残すメッシュの大きさと樹脂粒子の 90% を残すメッシュの大きさの比率を形成することにより求められる。この比率は全ての粒子が同じ大きさであるとき、1 となる。例えば、水処理用の典型的な樹脂は、均一性係数 UC 1.7 を有する。工業用クロマトグラフィー用分離樹脂は 1.05 ないし 1.25 の間で変化する。

#### 【0011】

スルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー樹脂の架橋度は、重合の間に架橋剤として使用されるジビニルベンゼンの量による。ゲル型樹脂は普通、ジビニルベンゼンを 1 ないし 12% 含有する。架橋度は、例えばイオン交換樹脂の機械的強度、イオン交換容量、保水容量、膨潤性、選択性及び化学的安定性に影響する。架橋度の低い樹脂は、柔らかくて機械的に不安定であるが、高い架橋度は硬度、脆性、浸透効果に対して上昇した感度を与える。

## 【0012】

イオン交換樹脂、例えばスルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー樹脂の2つの主な型がある：ゲル型及び大多孔性樹脂である。大多孔性イオン交換樹脂は、付加的な発泡剤が重合の間にモノマー混合物に添加され、その後除去される樹脂である。これは、ポリマー網状構造におけるよりもはるかに大きい孔を有する構造を与える。一方、ゲル型イオン交換樹脂は、多孔度が架橋されたポリマー網状構造の多孔度に基づくのみの樹脂を呼ぶ。

## 【0013】

機械的強度は、レジストの摩耗に対する樹脂の能力を記述する。物理的に有利なイオン交換樹脂において、粒子は球形であり、そしてその樹脂は亀裂を含まず、脆弱ではない。機械的強度は、例えば水をかけて乾燥させる周期的な試験により試験され、そこでは、樹脂の強度はその樹脂に水をかけて乾燥させる操作を繰り返し受けさせることにより試験される。物理的な硬度は、圧縮耐性により測定される。浸透力に対する樹脂の耐性は、工業的な応用において重要である。いくつかの方法が浸透衝撃に対する樹脂の耐性を測定する為に紹介されている。

## 【0014】

樹脂の化学的安定性は、特に酸化に対する活性基及び炭化水素骨格の耐性に言及する。

## 【0015】

高温における強酸性の陽イオン交換樹脂の使用を制限する第一の要因は、脱スルホン化である。長期の使用におけるそのような樹脂の典型的な最大の操作温度は120℃である。

## 【0016】

本発明において、殻層のスルホン化は、ポリマー粒子は完全にはスルホン化されずしかしスルホン化は粒子の表面から始まるのみであるのでその核はスルホン化されないままであることを意味する。スルホン化された領域とスルホン化されていない領域の間に明らかに定義された界面がある。スルホン化の深さは変えることができる。

## 【0017】

‘実質的に純粋なガス状三酸化硫黄’によるスルホン化は本発明において、スルホン化が実行される空間は空気のような希薄ガスが実質上不在であることを意味する。

#### 【0018】

(本発明の要約)

本発明の目的は、スルホン化がクロロヒドロキシカーボンのような膨潤剤なしに実行されるようなスルホン化された安定なポリマー樹脂の調製方法を提供することである。この問題は、非膨潤状態におけるポリマー樹脂のスルホン化は実質的に純粋なガス状三酸化硫黄により実施される本発明において解決された。スルホン化はポリマー粒子の殻層において実質的に実施される。

#### 【0019】

本発明の目的は、独立請求項 1 及び 21 に開示されることを特徴とする生成物と方法により達成される。本発明の好ましい態様は、従属請求項に開示される。

#### 【0020】

本発明はまた、クロマトグラフィー用樹脂、イオン交換樹脂及び触媒樹脂として得られたスルホン化された樹脂の使用に関する。

#### 【0021】

(発明の詳細な説明)

本発明は、実質的にポリマー粒子の殻層において実質的に純粋なガス状三酸化硫黄により非膨潤性ポリマーをスルホン化することにより調製されることを特徴とするスルホン化されたポリマー樹脂に関する。

#### 【0022】

本発明はまた、スルホン化されたポリマー樹脂の調製法に関する。その方法は、実質的にポリマー粒子の殻層において、実質的に純粋なガス状三酸化硫黄により、非膨潤状態においてポリマーをスルホン化することを特徴とする。

#### 【0023】

出発材料として使用されるポリマーは、ポリマー粒子の殻層において実質的にスルホン化される。スルホン化の深さ及び深さを示すスルホン化度は変えることが出来る。ポリマー粒子の平均半径から求められるスルホン化された殻層の厚さ

は、例えば 1 ないし 80% の間、好ましくは 10 ないし 50% の間で変えることができる。

【0024】

好ましい態様において、スルホン化された領域とスルホン化されていない領域の間の界面は、殻層がスルホン化された本発明に記載のポリマー樹脂粒子において明確に定義されている。

【0025】

ポリマーは、減圧において好ましくスルホン化され、そしてポリマーを含有する反応空間は、空気のような希薄ガス成分を除去する為にスルホン化の前にすでに減圧を受けている。反応空間において生成した圧力は、典型的に 10000 パスカルよりも低く、好ましくは 1000 パスカルよりも少なく、そして最も好ましくは 50 ないし 100 パスカルである。

【0026】

出発材料として使用されるポリマーは、典型的にポリエチレン以外である。ポリマーは、典型的に好ましくは架橋されている芳香族アルケニルポリマーである。典型的な芳香族アルケニルポリマーは、芳香族ビニルポリマーを含有する。芳香族ビニルモノマーの例は、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン等、及び他のスチレン性誘導体である。

【0027】

有利なポリマーは、スチレン骨格を有するポリマーである。特に有利なポリマーは、架橋されたコポリマーであるスチレンージビニルベンゼンコポリマーである。

【0028】

他のモノマーはまた、スルホン化されるべきコポリマーにおいて混合成分として使用され得る。そのようなモノマーは、別のアクリル酸エステル及びアクリル酸を含む。例を挙げると、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸及びアクリロニトリル、及び 1 個の二重結合を有する他の有機化合物である。

【0029】

ジビニルベンゼン (DVB) の他に、他の可能な架橋性モノマーは、イソプレン、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリコールジメタクリレート、グリコールジアクリレート及び他の多不飽和有機化合物のような異なる既知の芳香族アルケニル及び脂肪族架橋剤を含む。

#### 【0030】

スルホン化されるべきポリマーは、好ましくはDVBのような架橋成分を典型的に0.5ないし12%の間の架橋度、好ましくは1ないし10%を有するゲル型ポリマーである。スルホン化されるべきポリマーはまた、大多孔性ポリマーになり得、その場合には、架橋度はDVBのような架橋成分が4ないし30%の間、好ましくは8ないし20%の間である。

#### 【0031】

ポリマーは、好ましくはゲル型又は大多孔性のどちらかであり得るスチレンージビニルベンゼンコポリマーである。ゲル型スチレンージビニルベンゼンの架橋度は、典型的に0.5ないし12%DVBの間、好ましくは1ないし10%DVBである。大多孔性スチレンージビニルベンゼンの架橋度は、典型的に4ないし30%DVBの間、好ましくは8ないし20%DVBの間である。

#### 【0032】

スルホン化は低温で実施され、典型的に20ないし120℃、好ましくは40ないし80℃である。

#### 【0033】

ポリマーは、0.1ないし5.5ミリ当量／グラムのスルホン化度までスルホン化され、好ましくは0.2ないし5.5ミリ当量／グラム、さらに好ましくは0.2ないし4.2ミリ当量／グラム、そして最も好ましくは1ないし3ミリ当量／グラムである。

#### 【0034】

均質なスルホン化度を有する粒子を得る為に、ポリマーの粒度分布は、好ましくは可能な限り狭くあるべきである。UC単位で与えられる粒度分布は、典型的に1ないし1.7の範囲、好ましくは1ないし1.25である。

#### 【0035】

本発明に従って調製された樹脂は、典型的にイオン交換樹脂及び特に強酸性の陽イオン交換樹脂である。

#### 【0036】

本発明に記載のポリマー樹脂は、粒子形態で、好ましくは球形で典型的にスルホン化される。前記ポリマー樹脂はまた、繊維形態、すなわちステープルか長い繊維のどちらか又はその両方とすることもできる。樹脂はまた、微粉碎された形態とすることもできる。スルホン化された殻層を有する樹脂は、好ましくは球形で使用されるが、それら樹脂はまた、微粉碎された形態で使用することもできる。

#### 【0037】

本発明に記載の方法は、スルホン化剤として実質的に純粋な三酸化硫黄を使用する。三酸化硫黄源は、例えば本質的に純粋な三酸化硫黄とすることが出来る。三酸化硫黄源はまた、現場で三酸化硫黄へ酸化される二酸化硫黄とすることも出来る。三酸化硫黄はまた、発煙硫酸（三酸化硫黄を含有する発煙硫酸）から得ることも出来、その場合は、スルホン化は三酸化硫黄の蒸気圧又はより低圧において典型的に実施される。

#### 【0038】

本発明の態様は、例えば、出発材料として使用されるポリマーを含有する反応空間に、空気のような希薄ガスを除去する為に減圧、例えばおよそ100パスカルの圧力に最初にさらすことにより実施され得る。実質的に純粋な三酸化硫黄はその後、ポリマーを含有する反応容器に送られ、その後、スルホン化が三酸化硫黄の蒸気圧又はより低圧において起きる。スルホン化の反応時間は1ないし24時間の間で典型的に選択される。

#### 【0039】

スルホン化反応は、使用される三酸化硫黄の量、反応温度及び反応時間によって調整される。スルホン化反応は、例えば空気による希釈により終結される。

#### 【0040】

スルホン化反応は、スルホン化された領域とスルホン化されていない領域の間の界面が非常に明確であることを意味する収縮核機構に従って進行する。

## 【0041】

スルホン化反応後、スルホン化された生成物は後処理を受け、例えば最初に反応生成物を50%硫酸によって希釈し、そしてその後、pH5までの水で洗浄することにより樹脂構造の破壊を防ぐ。反応生成物はまた、水で直接に希釈され得る。

## 【0042】

本方法は、ポリマー粒子の殻層のみがスルホン化されている部分的にスルホン化された生成物の調製を可能にする。スルホン化された生成物が後処理の局面の間に希釈されるとき、そのような部分的にスルホン化された粒子（ベンゼン環あたり1つ以下のスルホン基）は壊れない。それら粒子の安定性の為、殻層がスルホン化されている樹脂は、球形の樹脂を必要とする目的に有益である。樹脂粒子はまた、微粉碎された樹脂の生成においても有益である。

## 【0043】

本発明に従って調製されたゲル型ポリマーは、硫酸によってスルホン化された慣習的な樹脂と比較し、以下の有利な性質を有する：同様の架橋度を有する慣習的なゲル樹脂よりも膨潤がより少ない、酸化状態に対してより良い安定性を有し、そして対応する熱安定性がより良い、そして浸透衝撃に対するより良い耐性、より良い圧縮耐性、そしてより高い充填度を有する。本発明に従って調製された部分的にスルホン化されたポリマー樹脂粒子は、樹脂が使用され、加工されるときは壊れない。

## 【0044】

一方、本発明に従って調製された大多孔性樹脂は、例えば触媒として、硫酸によりスルホン化された慣習的な樹脂よりも良好な活性を有することが分かっている。

## 【0045】

本発明を、詳細に行われた実施例によって以下に説明する。実施例1ないし3はゲル型樹脂の調製を記載し、実施例4ないし11は慣習的な樹脂と比較された樹脂の性質を記載し、実施例12ないし14は、樹脂の使用の用途を示し、そして実施例15は大多孔性樹脂の調製と使用を記載している。実施例で使用される

略語 ‘DVB’ は、ジビニルベンゼンを指す。

【0046】

【実施例】

実施例 1. 異なる温度においてスルホン化された殻層及び異なる粒度を有するゲル型スチレン-DVB コポリマーの調製

【0047】

スルホン化における出発材料は、懸濁重合技術により調製された、5.5% DVB の架橋度を有するゲル型スチレン-DVB コポリマーであった。試験の目的の為に、それぞれ 250 ないし 280  $\mu\text{m}$ 、120 ないし 140  $\mu\text{m}$  の球寸法を有する 2 つの画分がコポリマーバッチからふるいにかけられた。

【0048】

スルホン化試薬は、発煙硫酸（65% 三酸化硫黄）から誘導されたガス状三酸化硫黄であった。膨潤剤は使用されなかった。スルホン化は 20、40 及び 60  $^{\circ}\text{C}$  にて実施され、そしてスルホン化時間は 0.5 ないし 24 時間の間で変えられた。

【0049】

スルホン化器具は、間にバルブがある 2 つが内部連結されたガラス容器を含む反応器からなる。ポリマーの望ましい量は、より大きい 1.25 リットルのガラス容器に計量され、50 パスカルの圧力を得る為に 30 分間減圧した。発煙硫酸は 0.8 リットルの他のガラス容器に加えられた。反応器中の温度は 20  $^{\circ}\text{C}$  の望ましい値に調整され、発煙硫酸を含有する容器中の圧力は、真空ポンプによって 8000 パスカルの調整された。発煙硫酸とポリマーの割合は、発煙硫酸 50 ml に対してポリマー 10 グラムであった。

【0050】

適切な減圧（反応空間中の圧力は 50 パスカルの、そして発煙硫酸を含有する空間の圧力は 8000 パスカルの）に到達した後、反応器は、望ましい反応温度（20、40 及び 60  $^{\circ}\text{C}$ ）まで調整され、そしてポリマーは望ましい時間（0.5 ないし 24 時間）、反応容器の間のバルブを開くことによりスルホン化された。スルホン化は混合することなしにバッチ型反応としてとして行った。



## 【0051】

スルホン化反応は、反応空間を空気でフラッシュすることにより終結された。樹脂構造を破壊から防ぐ為に、得られた生成物は通常、98、60、40、30、20及び10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の一連の硫酸によって希釈され、そして溶液のpHが5を超えるまで完全な脱イオン水で洗浄した。生成物のいくつかは水で直接に希釈した。

## 【0052】

調製された陽イオン交換樹脂の乾量容量及び容積容量が決定され、明確な殻層としてのスルホン化の進行は、電子顕微鏡に連結したX線蛍光分析器によって樹脂球の横断面からの硫黄の分布を測定することにより検出した。

## 【0053】

乾量容量及び容積容量は、以下のように決定された：

## 【0054】

$\text{H}^+$  形態の樹脂の5mlを15mlのガラスカラムに充填した。水洗いの水のpHが5を超えるまでイオン交換された水をカラムに通した。樹脂はその後、30分の最少接触時間でカラムを通して20ベッド容積の10%  $\text{NaCl}$  溶液を流すことにより $\text{Na}^+$  形態に再生した。カラムを通された溶液は集められ、フェノールフタレイン指示薬の存在下、1Mの $\text{NaOH}$  溶液で滴定した。樹脂はその後、30分の最少接触時間でカラムを通して20ベッド容積の5%塩酸を流すことにより $\text{H}^+$  形態に回復した。そして樹脂のベッドは、水洗いの水のpH値が5を超えるまで完全な脱塩水によって処理した。カラムは、ベッド容積がそれ以上変化しなくなり、 $\text{H}^+$  形態でのベッド容積が読み取られ得るまで震盪した。全ての樹脂バッチはその後、加熱室に移し、110℃にて16時間乾燥し、そして樹脂の乾量を計量した。乾量容量及び容積容量は、以下のように計算した：

$$Q_{dm} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / m_d$$

$$Q_v = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{樹脂}}$$

式中、

$Q_{dm}$  = 乾量容量

$Q_v$  = 容積容量

$c_{NaOH} = NaOH$ 濃度

$V_{NaOH}$  = 滴定における  $NaOH$ 消費量

$m_d$  =  $H^+$  形態での樹脂の乾量

$V_{樹脂}$  =  $H^+$  形態での樹脂ベッドの容積

【0055】

スルホン化の結果は、乾量容量（ミリ当量／グラム）の形態でのスルホン化度を示す表 1 に示される。図 1 A 及び 1 B はまた、 $SO_3$  スルホン化技術により本発明に従って調製されたスルホン化生成物の断面積（図 1 B）及び硫黄分布（図 1 A）を示す。図 2 A 及び図 2 B は、硫酸スルホン化により得られた対応する生成物（膨潤剤としてジクロロエタンを使用することにより実施された）の断面積（図 2 B）及び硫黄分布（図 2 A）を対照として示している。

【表 1】

表 1.

T ℃	t 時間	ポリマー分画 μm	乾量容量 ミリ当量/グラム
60	0.5	250-280	1.80
	1.0	250-280	2.35
	3.0	250-280	3.52
40	0.5	250-280	0.64
	1.0	250-280	0.82
	3.0	250-280	1.26
	6.0	250-280	1.64
	12.0	250-280	1.94
	24	250-280	2.23
	0.5	125-140	1.12
	1.0	125-140	1.37
	3.0	125-140	2.03
	12.0	125-140	3.02
20	0.5	250-280	0.09
	1.0	250-280	0.15
	3.0	250-280	0.26
	6.0	250-280	0.36
	12.0	250-280	0.43
	24.0	250-280	0.59

## 【0056】

結果は、本発明に従ったSO<sub>3</sub>スルホン化は、スルホン化された殻層が非常に明確な外形を有するイオン交換樹脂を与えることを示している。さらに、生成された殻層の深さ、乾量容量及び容積容量は、望ましい反応温度及び時間を選択することにより調整され得る。結果はまた、本方法が完全にスルホン化された樹脂

の調製を可能にすることを示す。

【0057】

実施例 2. スルホン化の速度に対する減圧の効果

スルホン化に対する減圧（真空）の効果は、減圧（50パスカル）において本発明に従ったスルホン化を実施することにより試験し、そして対照として常圧において行った。試験は、出発材料として250ないし280 $\mu$ mの選別分画を有する実施例1の材料を使用することにより行った。スルホン化の操作は、実施例1に記載されるように真空において実施された。対照のスルホン化の操作においては、反応空間及び発煙硫酸を含有する空間は減圧を受けなかったが、希釈ガス成分はスルホン化の間、存在した。表2の結果は、真空処理がどの程度スルホン化を促進しているかを示している。表2の圧力値は、スルホン化の開始における反応空間中の圧力である。

【表2】

表 2.

圧力	T ℃	t 時間	乾量容量 ミリ当量/グラム
常圧	64	3.0	0.37
常圧	64	6.0	1.53
常圧	84	1.5	0.44
常圧	84	3.0	0.78
常圧	84	6.0	3.60
50パスカル	60	0.5	1.80
50パスカル	60	1.0	2.35
50パスカル	60	3.0	3.52
50パスカル	60	6.0	4.28
50パスカル	60	12.0	5.06

【0058】

結果は、反応空間からの、及びコポリマーからの空気の除去が、気相中の三酸

化硫黄によるスルホン化を促進することを示している。例えば60℃の温度及び6時間のスルホン化時間は、常圧におけるスルホン化においては1.53ミリ当量／グラムの乾量容量しかないが、真空における本発明に従ったスルホン化は、4.28ミリ当量／グラムの容量を生じる。

#### 【0059】

##### 実施例3. 異なる架橋度によるスルホン化

スルホン化反応は、出発材料として、様々な架橋度を有するゲル型スチレン-DVBコポリマーを使用することにより行った。その架橋度は、5.5%DVB、4.0%DVB及び1.0%DVBであった。250ないし280 $\mu$ mの球寸法を有する選別分画を使用した。スルホン化の温度は40℃であり、そしてスルホン化時間は0.5ないし6.0時間の間で変えた。スルホン化の条件は、他の点では実施例1と同様であった。

スルホン化の結果を表3に示す。

【表3】

表3.

架橋度 %DVB	t 時間	乾量容量 ミリ当量／グラム
5.5	0.5	0.64
	1.0	0.82
	3.0	1.26
	6.0	1.64
	12.0	1.94
	24	2.23
4.0	1.0	1.15
	3.0	1.70
	6.0	2.42
1.0	1.0	2.73
	3.0	2.73
	6.0	3.24

## 【0060】

結果は、架橋度が低下すると、スルホン化の速度が統計的に有意に増加することを示している。殻層のスルホン化がまた、より低い架橋度において生じることをも示している。

## 【0061】

## 実施例 4. 生成物の破壊の度合い

スルホン化は、出発材料として、5.5%DVBの架橋度を有するゲル型スチレン-DVBコポリマーを使用することにより行った。ポリマーの選別分画は250ないし280 $\mu$ mで変えた。スルホン化は、60℃にて行い、そしてスルホン化時間は0.5ないし24時間の間で変動した。その他のスルホン化条件は実施例1と同様であった。

結果を表4に示す。

【表4】

表 4.

T ℃	t 時間	乾量容量 ミリ当量／グラム	破壊のパーセント %
60	0.5	1.80	0
60	1.0	2.35	0
60	3.0	3.52	5

## 【0062】

表4は、本発明に従った方法により調製されたスルホン化された殻層を有する球形の陽イオン交換樹脂粒子は、少なくともおよそ3.5ミリ当量／グラムの容量まで機械的に破壊されないままであることを示している。しかしながら、より高い容量を有する樹脂生成物は、例えば微粉碎されたイオン交換樹脂の為の原料として有益である。

## 【0063】

## 実施例 5. 特異的な膨潤度

特異的な膨潤度は、4.0%DVB及び5.5%DVBの架橋度を有する本発

明に従って調製された $\text{SO}_3$ -スルホン化されたスチレン-DVBコポリマー樹脂によって試験した。250ないし280 $\mu\text{m}$ の選別分画を使用した。比較試験は、膨潤剤としてジクロロエタンを使用することにより調製された、同じ架橋度を有する市販の $\text{H}_2\text{SO}_4$ -スルホン化された樹脂により行った。

#### 【0064】

特異的な膨潤度は、樹脂のイオン交換部位における当量数に比例する樹脂中の水の量を測定することにより決定した。

#### 【0065】

樹脂の水の量は、以下のように決定した：

水中で完全に膨潤された $\text{H}^+$ 樹脂の2グラムがグリッド状の底を有する遠心チューブ中で10分間、2500rpmにて遠心分離された。3つの0.5グラムに相当しい試料が遠心分離された樹脂から計量し、そして110℃にて16時間乾燥した。含水量は式から計算した：

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = (m_w - m_d) / m_w$$

式中、

$X_{\text{H}_2\text{O}}$  = 樹脂の含水量

$m_w$  = 遠心分離された樹脂の質量

$m_d$  = 樹脂の乾燥質量

#### 【0066】

樹脂の特異的な膨潤度は、樹脂の乾量容量がまた既知のときにも計算できる：

樹脂の乾燥重量あたりの水の質量 ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ )：

$$m_{\text{H}_2\text{O}} / m_d = X_{\text{H}_2\text{O}} / (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})$$

樹脂の特異的な膨潤度：

$$n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{R}-\text{SO}_3\text{H}) = (m_{\text{H}_2\text{O}} / m_d \cdot 1 / M_{\text{H}_2\text{O}}) / Q_{\text{dm}}$$

式中、

$n(\text{H}_2\text{O})$  = 水のモル量

$n(\text{R}-\text{SO}_3\text{H})$  = イオン交換部位のモル数

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  = 水のモル質量

結果を表5に示す。

【表5】

表5.

スルホン化 試薬	架橋度 %DVB	乾量容量 ミリ当量/グラム	特異的な膨潤度 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{R}-\text{SO}_3\text{H})$
$\text{SO}_3$	1.0	2.7	17.6
$\text{SO}_3$	4.0	2.1	7.68
$\text{SO}_3$	5.5	2.3	6.66
$\text{H}_2\text{SO}_4 +$ EDC膨潤	5.5	5.2	16.5

## 【0067】

結果は、スルホン化がガス状三酸化硫黄により行ったとき、得られたイオン交換樹脂は、硫酸により慣習的にスルホン化された樹脂と比較して異なる膨潤度を有することを示している。1%DVBにより架橋され、三酸化硫黄によりスルホン化された陽イオン交換体は、5.5%DVBにより架橋され、硫酸によりスルホン化された樹脂と類似の特異的な膨潤度を有する。対応して、5.5%DVBにより架橋された $\text{SO}_3^-$ スルホン化された樹脂の特異的な膨潤度は、14%DVBにより架橋され、硫酸によりスルホン化された樹脂の膨潤度と類似している（K. W. ペッパー，“スルホン化された架橋ポリスチレン：単官能性陽イオン交換樹脂”，J. Appl. Chem.（ロンドン），No 1, 1951）。

## 【0068】

## 実施例6. 酸化に対する耐性

三酸化硫黄によりスルホン化された陽イオン交換体の酸化に対する耐性は、過酸化水素処理によって試験し、その間に樹脂の容積容量及び特異的な膨潤性をモニターした。前記値における変化は、樹脂の架橋の破壊を示す。試験された材料は、5.5%DVBにより架橋され、三酸化硫黄によりスルホン化され、 $300\mu\text{m}$ の粒度を有する樹脂であった。対照の樹脂は、4及び5.5%DVBにより架橋され、硫酸によりスルホン化され、 $330\mu\text{m}$ の平均の球寸法を有する材料であった。

## 【0069】



酸化に対する耐性は、以下のように試験した：空気乾燥の形態に濾過されたH+樹脂の10グラムを試験チューブに計量し、そして30%過酸化水素の10ミリリットルを添加した。試験チューブを閉じ、そしてその温度は60℃に調整した。処理時間は1、3、5及び7日であった。処理後、容積容量及び特異的な膨潤度が実施例1及び5に記載されているように同様に樹脂試料から決定した。

結果を表6及び7に示す。

【表6】

表6.

架橋度 スルホン化方法	4%DVB $H_2SO_4 + EDC$	5.5%DVC $H_2SO_4 + EDC$	5.5%DVC $SO_3$
時間 日	容積容量 当量/リットル	容積容量 当量/リットル	容積容量 当量/リットル
0	1.06	1.41	1.23
1	0.79	1.12	1.07
3	0.40	0.49	1.09
5	0.04	0.15	1.00
7	破壊	破壊	0.81

【表7】

表7.

架橋度	4%DVB	5.5%DVB	5.5%DVC
スルホン化 方法	$H_2SO_4 + EDC$	$H_2SO_4 - EDC$	$SO_3$
時間 日	特異的な膨潤度 $n(H_2O) / n(RSO_3H)$	特異的な膨潤度 $n(H_2O) / n(RSO_3H)$	特異的な膨潤度 $n(H_2O) / n(RSO_3H)$
0	25.0	17.8	6.87
1	39.3	35.1	8.08
3	74.8	61.7	9.52
5	破壊	76.4	9.97
7	破壊	破壊	16.6

## 【0070】

結果は、処理の7日後には硫酸によりスルホン化された樹脂は完全に破壊されたが、本発明に従った樹脂は減少した活性及びより低架橋度を見せるのみであったことを示している。

## 【0071】

実施例の結果は、三酸化硫黄のスルホン化は、硫酸によりスルホン化された慣習的な樹脂よりも酸化に対する相当に良好な耐性を有する陽イオン交換樹脂を提供することをこのように明らかに示している。

## 【0072】

実施例7. 浸透衝撃に対する耐性

試験は5.5%DVBの架橋度を有する本発明に従った $SO_3$ -スルホン化されたスチレン-DVBコポリマー樹脂を使用することにより実施した。樹脂の平均粒度は $300\mu m$ であった。対照樹脂は、硫酸法により調製され、そして $336\mu m$ の平均粒度を有する対応する樹脂であった。

## 【0073】

試験は以下のように行った：樹脂の5ミリリットルを10ミリリットルの試験カラム充填した。0.5モル/リットル $H_2SO_4$ -水-4モル/リットルNa

OH-水の溶液循環は、各々の相における吸入排出の時間が5分になるように15ミリリットル/分の流量でカラムに通した。溶液循環は、試験する各々の樹脂において100回行った。試験後、樹脂を写真撮影し、破壊された粒子の割合をその写真から計算した。

【0074】

本発明に従った全てのSO<sub>3</sub>-スルホン化された粒子は未破壊であったが、硫酸によりスルホン化された粒子のいくつかは破壊された（93%が未破壊）ことを示している。

【0075】

実施例8. 浸透収縮

浸透収縮は、実施例6のように同じ樹脂により試験した。試験は、イオン交換水と平衡させた樹脂のおよそ10ミリリットルをガラスカラムに最初に充填したNa<sup>+</sup>形態へ転換された樹脂で行った。濃度が異なる一連のNaCl溶液（0.1ないし5.0モル/リットル）をその後カラムに通し、そして溶液の異なる濃度に平衡させたベッド容積を測定した。

結果を表8に示す。

【表8】

表 8.

C <sub>NAC</sub> モル／リッ トル	硫酸によりスルホン化された 樹脂 5.5%DVB, 5.2ミリ 当量／グラム  ベッド容積 ミリリットル	SO <sub>3</sub> -スルホン化された樹 脂 5.5%DVB, 2.3ミリ 当量／グラム  ベッド容積 ミリリットル
0	9.90	9.90
0.1	8.90	9.70
0.5	8.45	9.70
1.0	8.10	9.70
3.0	7.30	9.70
5.0	6.70	9.70

## 【0076】

結果は、本発明に従った樹脂のベッド容積は殆ど変化がなかったままであったが、対照樹脂は著しい浸透収縮を見せたことを示している。このことは、カラム操作において、ベッドの強い動きはイオン交換材料を機械的応力にさらし、クロマトグラフィーフロントの流路形成及び拡がりを生じることにより分離結果を損なうので、イオン交換又はクロマトグラフィー分離に使用されるかどうかにかかわらず三酸化硫黄によりスルホン化された樹脂の意義のある有利さである。

## 【0077】

## 実施例 9. 圧縮耐性

試験は5.5%DVBの架橋度を有する本発明に従ったSO<sub>3</sub>-スルホン化されたスチレン-DVBコポリマー樹脂を使用することにより行った。樹脂の平均粒度は400μmであり、乾量容量は2.5ミリ当量／グラムであった。対照樹脂は、硫酸法によりスルホン化され、そして5.5%DVBの架橋度、400μmの平均粒度及び5.18ミリ当量／グラムの乾量容量を有する架橋されたスチレン-DVBコポリマー樹脂であった。

## 【0078】

圧縮耐性は、破壊強度を測定する圧縮装置により試験した。試験は試験あたり1ビーズを使用することにより行った。結果を表9に示す。

【表9】

表9.

材料	破壊強さ N/粒子
硫酸によりスルホン化	2.1
SO <sub>3</sub> -スルホン化	>19.6

## 【0079】

結果は、スルホン化された殻層を有する樹脂ビーズを破壊するのに要求される力は、硫酸により完全にスルホン化された樹脂を破壊するのに要求される力の何倍にもなることを示している。本発明に従った調製方法は、すばらしい機械的強度を有するゲル型陽イオン交換樹脂をこのように与える。

## 【0080】

実施例10. 圧力下の充填度

試験は5.5%DVBの架橋度、300 $\mu$ mの平均粒度及び2.3ミリ当量/グラムの乾量容量を有する本発明に従ったSO<sub>3</sub>-スルホン化されたスチレン-DVBコポリマー樹脂を使用することにより行った。

## 【0081】

対照樹脂は、硫酸法によりスルホン化され、そして5.5%DVBの架橋度、336 $\mu$ mの平均粒度及び5.2ミリ当量/グラムの乾量容量を有するスチレン-DVBコポリマー樹脂であった。

## 【0082】

樹脂の充填度は、以下のように試験した：Na<sup>+</sup>樹脂の20ミリリットルをファルマシアXK16/40 (Pharmacia XK 16/40) 型の試験カラムに充填した。樹脂ベッドを水で満たし、そして最初に震盪して充填し、その後、ベッドの多孔度をブルーデキストランパルス応答 (Blue Dextr

an pulse response) により測定した。ベッドはその後表面調整アダプターを締めることにより圧縮し、その後ベッドの多孔度を再び測定した。

ベッド多孔度測定の結果を表 10 に示す。

#### 【0083】

測定値は、使用されたアダプターが  $\text{SO}_3$ -スルホン化された樹脂を圧縮するのに十分ではなかったことを示している。反対に、対応する DVB 架橋度を有する硫酸によりスルホン化された樹脂は、むしろ簡単に圧縮された。圧縮後の硫酸によりスルホン化された樹脂ベッドの多孔度は、もとの値からおよそ 25% に減少した。このことは、圧力下の工程における充填されたカラム中での本発明に従った樹脂の実用性を示している。

#### 【表 10】

表 10.

材料	最初のベッド多孔度 %	最終のベッド多孔度 %
硫酸によりスルホン化	35	26
$\text{SO}_3$ -スルホン化	36	36

#### 【0084】

##### 実施例 11. 脱スルホン化

コポリマー基質に結合されているスルホン酸基の安定性は、5.5% DVB の架橋度、5.08 ミリ当量/グラムのスルホン化度（乾量容量において）を有する本発明に従った  $\text{SO}_3$ -スルホン化されたスチレン-DVB コポリマー樹脂によって試験した。対照樹脂は、硫酸によりスルホン化され、そして 5.5% DVB の架橋度及び 5.18 ミリ当量/グラムのスルホン化度（乾量容量において）を有する対応する樹脂であった。

#### 【0085】

試験は以下のように行った： $\text{H}^+$  形態の樹脂を 110°C の加熱室の空気中にて保持した。樹脂の脱スルホン化は、およそ 20 日毎に乾量容量を測定することに

より 63 日間モニターした。

試験結果を表 11 に示す。

【表 11】

表 11.

スルホン化方法 時間 H	硫酸 乾量容量 ミリ当量／グラム	SO <sub>3</sub> 乾量容量 ミリ当量／グラム
0	5.18	5.08
20	5.11	5.05
42	5.06	5.02
63	5.03	4.95

【0086】

結果は、試験された両方の樹脂は、ほぼ同様の脱スルホン化速度を有することを示している。

【0087】

実施例 12. サイズ排除クロマトグラフィーにおける本発明に従った樹脂の使用。

クロマトグラフィー試験は、5.5% DVB の架橋度、300  $\mu$ m の平均粒度及び 2.3 ミリ当量／グラムの乾量容量を有する本発明に従った SO<sub>3</sub>-スルホン化されたスチレン-DVB コポリマー樹脂を使用することにより行った。対照樹脂は、硫酸法によりスルホン化され、そして 336  $\mu$ m の平均粒度及び 5.2 ミリ当量／グラムの乾量容量を有する対応する樹脂であった。

【0088】

クロマトグラフィー試験は、UV、屈折率及び導電率検出器を備えたファルマシアバイオテック (Pharmacia Biotech) の FPLC クロマトグラフィーユニットを使用することにより行った。試験カラムはファルマシア XK16/40 (Pharmacia XK 16/40) であった。試験はカラムに充填した Na<sup>+</sup>樹脂の 85 ミリリットルを使用することにより実施した。パ

ルス応答はブルーデキストラン（未保持成分）、メタノール、グリセロール及びサッカロースにより測定した。試験は、流量は0.25ミリリットル／分、供給試料の容積は0.5ミリリットル、試料の濃度は0.25モル／リットルにおいて行った。メタノールに対するグリセロール、グルコース及びフルクトースの分離係数は、以下のようにパルス応答から計算した：

$$K_i = t_i / t_0$$

式中、

$K_i$  = 成分  $i$  の吸着平衡定数

$t_i$  = 成分  $i$  の保持時間

$t_0$  = 未保持成分（ブルーデキストラン）の保持時間

$$\alpha_{i/met} = K_i / K_{met}$$

式中、

$\alpha_{i/met}$  = メタノールに対する成分  $i$  の分離係数

$K_{met}$  = メタノールの吸着平衡定数

結果を表 12 に示す。

【表 12】

表 12.

	硫酸によりスルホン化	SO <sub>3</sub> -スルホン化
$\alpha_{サッカロース/met}$	0.355	0.039
$\alpha_{グルコース/met}$	0.559	0.203
$\alpha_{グリセロール/met}$	0.741	0.490

#### 【0089】

結果は、5.5%DVBにより架橋されたSO<sub>3</sub>-スルホン化された樹脂の分離サイズは、サッカロースの分子サイズに近いことを示している。本発明に従った材料は、このようにサイズ排除に基づいてより小さな分子であるサッカロースと同じ寸法の分子の分離に適している。



## 【0090】

実施例 13. サッカロース及びグリセロールのクロマトグラフィー分離における本発明に従った樹脂の使用。

試験は、実施例 12 と同様の樹脂を使用することにより行った。

## 【0091】

クロマトグラフィー分離試験は、異なる高さの樹脂ベッド中のサッカロース及びグリセロールのパルス応答を測定する為実施例 12 と同様のクロマトグラフィーユニット及び試験カラムを使用することにより行った。

試験条件は以下のとおりである：流量 0.25 ml / 分、試料量 0.5 ml 及び以下の試料濃度：

- 1) 濃度サッカロース = 0.25 モル / リットル,  
濃度グリセロール = 1.00 モル / リットル
- 2) 濃度サッカロース = 0.15 モル / リットル,  
濃度グリセロール = 0.60 モル / リットル
- 3) 濃度サッカロース = 0.05 モル / リットル,  
濃度グリセロール = 0.20 モル / リットル

分離度及び希釈率は以下のように異なる高さのベッドにおいて測定されたグリセロール及びサッカロースのパルス応答から計算した：

$$R_s = 2 (t_2 - t_1) / (w_1 + w_2)$$

式中、

$R_s$  = 分離度

$t_2$  = ピーク 2 の保持時間

$t_1$  = ピーク 1 の保持時間

$w_1$  = ピーク 1 の幅

$w_2$  = ピーク 2 の幅

$$L_i = h / A$$

式中、

$L_i$  = 成分 i の希釈率

$h$  = クロマトグラフィーパルス応答の高さ

A = クロマトグラフィーパルス応答の面積

以下の結果が得られた：

SO<sub>3</sub>-スルホン化された 5. 5%DVB：

分離度	希釈率	
	サッカロース：	グリセロール：
1. 09	0. 18	0. 18
0. 70	0. 50	0. 32
0. 52	0. 55	0. 37
0. 58	0. 35	0. 36

F i n e x C S 1 1 G 5. 5%DVB：

分離度	希釈率	
	サッカロース：	グリセロール：
1. 54	0. 09	0. 09
1. 16	0. 13	0. 13
0. 90	0. 18	0. 18
0. 89	0. 18	0. 18
0. 74	0. 22	0. 24
0. 51	0. 28	0. 32

結果は図 3 において図で示した。

#### 【0092】

結果は、サイズ排除に基づく分離は、分離度のレベルがおよそ 1. 2 以下になるとき本発明に従った樹脂にとってより有効であることを示す。このことは、SO<sub>3</sub>-スルホン化された殻層を有する樹脂の場合には、この限界以下の生成物分画が硫酸によりスルホン化された樹脂の場合と同様の分離度のレベルよりも希釈されていないことを意味する。工業的なクロマトグラフィー分離に現在使用されている SMB（シュミレートした移動ベッド）技術において、分離度のレベルは典型的に 0. 5 ないし 2. 0 である。生成物のより低い希釈度は、蒸発による生成物分画の濃縮において相当にコストを減少する。

#### 【0093】

実施例14. イオン交換における本発明に従った樹脂の使用。

同様の樹脂及びクロマトグラフィー用器具は実施例12のとおりを使用した。

イオン交換試験は、以下のように行った：Na<sup>+</sup>樹脂の高さで9.9cmのベッドをファルマシアXK16/40型（Pharmacia XK 16/40）の試験カラムに充填した。SO<sub>3</sub>-スルホン化された樹脂の総ベッド容量はこ  
のように30ミリ当量であり、そして対照樹脂は34ミリ当量であった。流入溶  
液が250ppm濃度のCaCl<sub>2</sub>（Ca量）のときの水の軟化における本発明  
に従った樹脂の動作は、Ca<sup>2+</sup>イオンの漏出曲線を測定することにより試験した  
。試験は8ミリリットル／分及び2ミリリットル／分の流量で行った。

カラムの性質は以下のとおりである：

樹脂	SO <sub>3</sub> -スルホン化された	CS11G
架橋度，DVBの重量%	5.5	5.5
容量，ミリ当量	2.3	5.1
容量，当量／リットル	1.4	1.5
ベッド容積，ミリリットル	19.9	19.9
ベッドの多孔度	0.33	0.34

以下の結果が得られた（水の軟化，Na／Ca）：

樹脂	SO <sub>3</sub> -スルホン化	SO <sub>3</sub> -スルホン化
流量，ミリリットル／分	8.0	2.0
5%漏出点，ミリリットル	2360	2414
漏出点における濃度， ppm	13.3	13.7
漏出点におけるCa収着， ミリモル	14.7	15.1
樹脂	CS11G	CS11G
流量，ミリリットル／分	8.0	2.0
5%漏出点，ミリリットル	2350	2404
漏出点における濃度， ppm	14.0	13.6

漏出点における  $\text{Ca}$  収着,

ミリモル

14.7

15.0

カルシウムイオンの漏出曲線は図4に図面的に示す。

表13はまた、漏出曲線の漏出容積をも示す。

【表13】

表13.

	$\text{SO}_3$ -スルホン化 2ミリリットル/分	$\text{SO}_3$ -スルホン化 8ミリリットル/分	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -スルホン化 2ミリリットル/分	$\text{H}_2\text{SO}_4$ -スルホン化 2ミリリットル/分
漏出曲線の漏出容積, ミリリットル	2414	2360	2404	2350

【0094】

結果は、ベッド容量がより低くても、 $\text{SO}_3$ -スルホン化された樹脂では漏出曲線は漏出点にやや遅れて到達することを示す。このように三酸化硫黄によりスルホン化された樹脂は、ベッド容量及びベッド容積の両方に関して  $\text{Ca}^{2+}$  の回復において対照樹脂より良好に働く。さらに、本発明に従った樹脂は、そのベッド容積が飽和点において全く変化しないという有利さを有することが分かったが、硫酸によりスルホン化された樹脂はおよそ5%収縮した。

【0095】

実施例15. 大多孔性触媒樹脂の調製及び試験

本発明に従った方法は、12%DVBの架橋度を有する大多孔性ポリスチレン-DVBコポリマーから強い陽イオン交換体を調製するのに使用され、そして触媒的な適用におけるそのイオン交換体の適用性がエタノールと酢酸との間のエステル化反応における活性と比較することにより試験した。対照樹脂は、大多孔性アンバーリスト15樹脂（ローム アンド ハース 社；Amberlyst 15）であった。

【0096】

本発明に従った大多孔性樹脂は、実施例1に記載されるように、60℃におけ

るスルホン化により調製し、そして樹脂の乾量容量は2.9ミリ当量／グラムに調整した。対照樹脂であるアンバーリスト15樹脂 (Amberlyst 15) の乾量容量は4.7ミリ当量／グラムであった。

#### 【0097】

エステル化方法は以下のように行った：出発物質は96.1%エタノール及び99.9%酢酸であった。エタノールの104ミリリットル及び酢酸の103ミリリットルが、蹄鉄形混合機付の500ミリリットルの丸底フラスコに計量した。20ミリ当量に対応する樹脂量が反応混合物に検量され、そして混合物の温度を70℃まで上げることにより反応を活性化した。反応の進行は、反応時間の機能としての反応物中の酢酸の量を測定することによりモニターした。反応の転化率 (X) は、以下の結果から計算された：

$$X = 1 - [(CAA, 0 - CAA(t)) / CAA, 0]$$

式中、

CAA, 0 = 時間 0 における酢酸の濃度

CAA(t) = 時間 t における酢酸の濃度

試験された樹脂の時間の機能としての反応の転化率は表 14 に示す。

#### 【表 14】

表 14.

時間, 分	SO <sub>3</sub> -スルホン化 12%DVB 2.9ミリ当量 /グラム 転化率	アンバーリスト15 4.7ミリ当量/グラム 転化率
2	0.024	0.033
4	0.056	—
6	0.081	0.053
8	0.096	0.093
10	0.116	0.103
15	0.173	1.120
20	0.230	0.150
25	0.254	0.191
30	0.293	0.206
40	0.355	0.249
50	0.399	0.308
60	0.439	0.334
80	0.493	0.388
100	0.524	0.436
120	0.550	0.472
150	0.575	0.494
180	0.592	0.530
210	0.603	0.550
240	0.608	0.567
270	0.610	0.585
300	0.611	0.599
360	0.614	0.610
420		0.614

## 【0098】

結果は、本発明に従った大多孔性触媒樹脂は、慣習的な完全にスルホン化された大多孔性樹脂よりも良好な活性を有することを示す。

## 【0099】

技術は発達するにつけ、本発明の基礎的な考え方は様々な方法で改良され得ることは当業者には明白である。本発明及びそれらの態様は、このように上述した実施例に制限されるものではないが、それらは請求項の範囲内であれば変わってもよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】  $\text{SO}_3$  スルホン化技術により本発明に従って調製されたスルホン化生成物の断面積（図 1 B）及び硫黄分布（図 1 A）を示す図である。

【図 2】 硫酸によるスルホン化により得られた生成物の断面積（図 2 B）及び硫黄分布（図 2 A）を示す図である。

【図 3】 クロマトグラフィー分離におけるサッカロース及びグリセロールの分離度を示すグラフである。

【図 4】 カルシウムイオンの漏出曲線を示す図である。

【図1】

図. 1 A

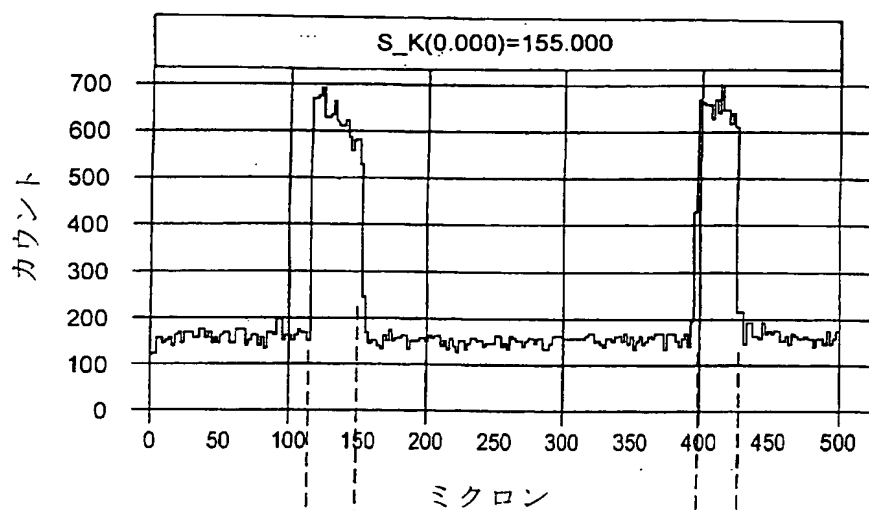
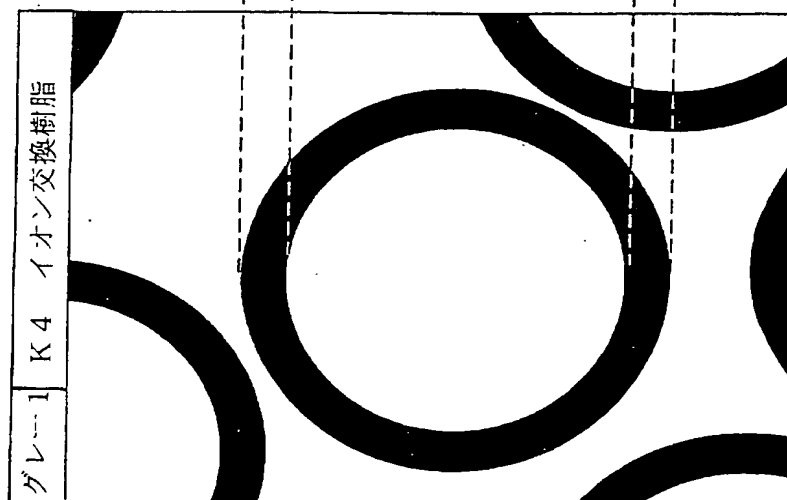


図. 1 B





【図2】

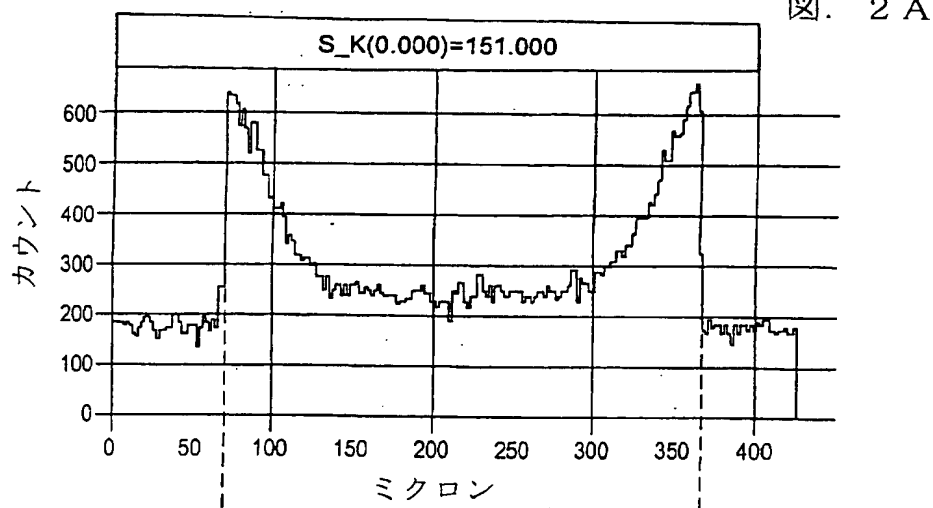
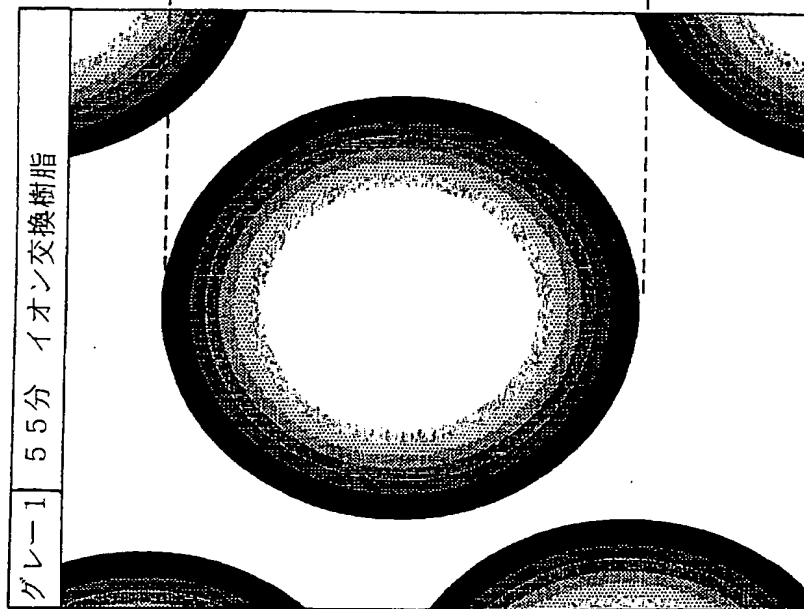
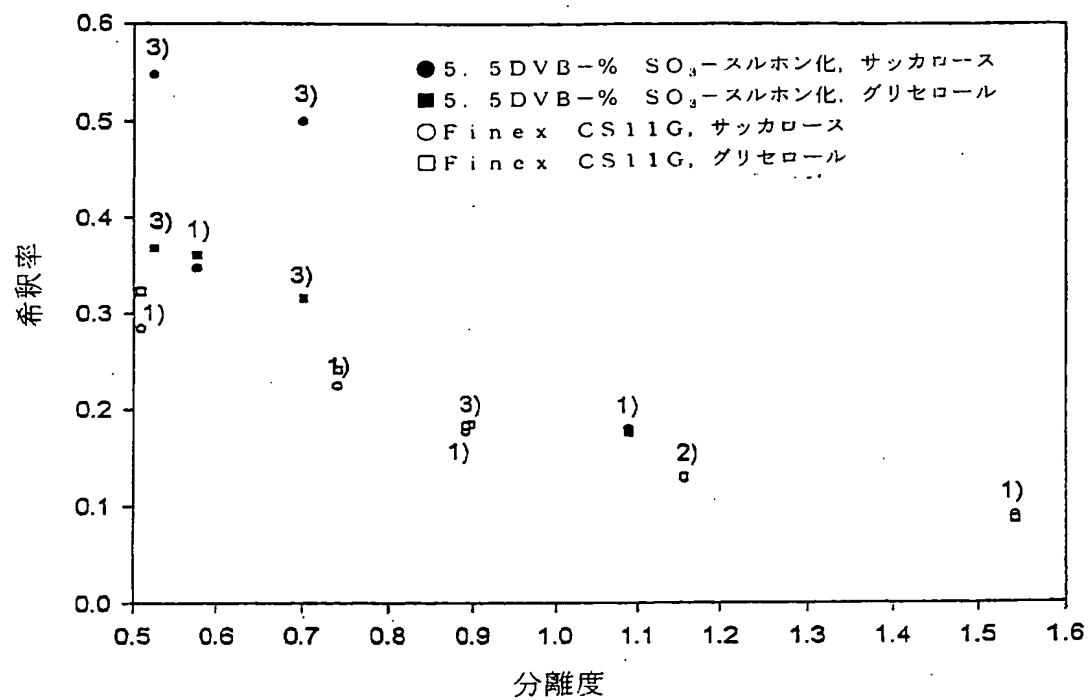


図. 2 B



【図3】

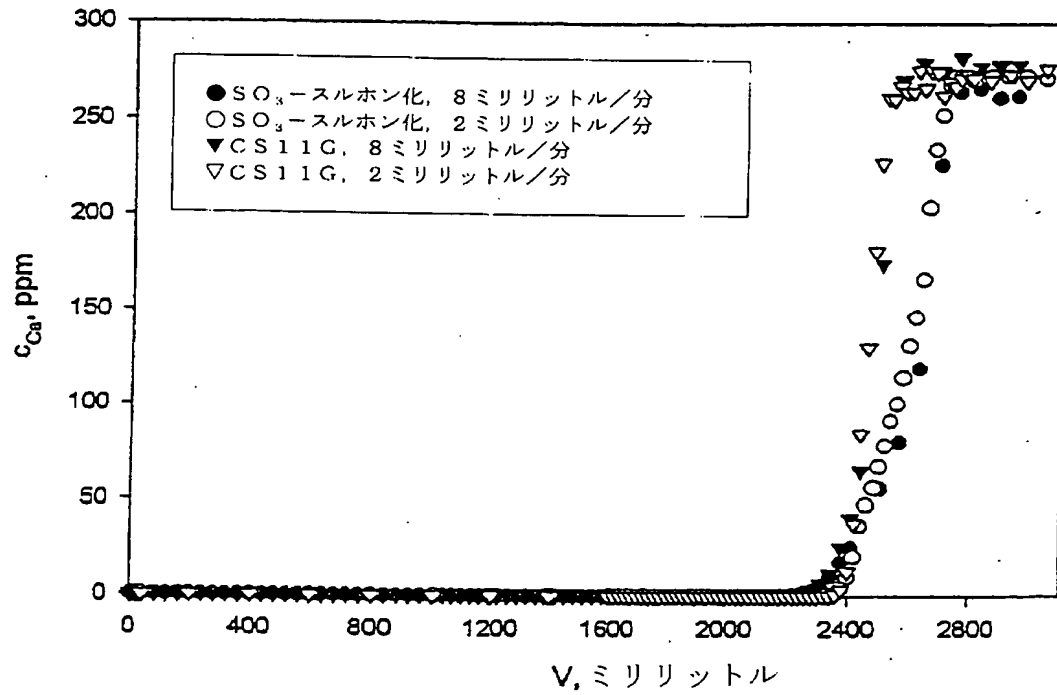
図. 3



【図 4】

図. 4

イオン交換 Na / Ca



【手続補正書】特許協力条約第 34 条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成 13 年 5 月 4 日 (2001. 5. 4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】実質的にポリマー粒子の殻層において、実質的に純粋なガス状の三酸化硫黄により非膨潤ポリマーをスルホン化することにより調製することを特徴とする粒子形態のスルホン化された芳香族アルケニルポリマー樹脂。

【請求項 2】前記スルホン化の前に、ポリマーを含有する反応空間を減圧にさらすことにより調製することを特徴とする請求項 1 記載のポリマー樹脂。

【請求項 3】前記反応空間は、10000 パスカ (Pa) 以下の圧力、好ましくは 1000 パスカ以下、そして最も好ましくは 50 ないし 100 パスカの間の圧力にさらすことを特徴とする請求項 2 記載のポリマー樹脂。

【請求項 4】前記ポリマーは、ポリエチレン以外であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 5】前記ポリマーは、架橋された芳香族アルケニルポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 6】前記ポリマーはスチレン骨格を有することを特徴とする請求項 5 記載のポリマー樹脂。

【請求項 7】前記架橋剤は、ジビニルベンゼン、イソプレン、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリコールジメタクリレート又はグリコールジアクリレートのような芳香族アルケニル又は脂肪族架橋剤であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のポリマー樹脂。

【請求項 8】前記ポリマーはゲル型ポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載のポリマー樹脂。

【請求項 9】前記ポリマーは、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーであるこ

とを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項10】前記ポリマーの前記架橋度は、0.5ないし12%DVBの間、好ましくは1ないし10%DVBの間であることを特徴とする請求項8又は9記載のポリマー樹脂。

【請求項11】前記ポリマーは、大多孔性ポリマーであることを特徴とする請求項1ないし7、又は9のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項12】前記ポリマーの前記架橋度は、4ないし30%DVBの間、好ましくは8ないし20%DVBの間であることを特徴とする請求項11記載のポリマー樹脂。

【請求項13】前記ポリマーは、20ないし120℃、好ましくは40ないし80℃の温度においてスルホン化されることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項14】前記ポリマーの前記スルホン化度は、0.1ないし5.5ミリ当量／グラムの間、好ましくは0.2ないし5.5ミリ当量／グラム、さらに好ましくは0.2ないし4.2ミリ当量／グラムそして最も好ましくは1ないし3ミリ当量／グラムの間であることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項15】前記ポリマーは球形であることを特徴とする請求項1ないし14記載のポリマー樹脂。

【請求項16】前記ポリマーの前記粒度分布は、UC単位で1ないし1.7の間、好ましくは1ないし1.25の間であることを特徴とする請求項1ないし15記載のポリマー樹脂。

【請求項17】前記ポリマーは、微粉碎された形態にあることを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項18】ポリマー樹脂は、イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項記載のポリマー樹脂。

【請求項19】ポリマー樹脂は、強酸性の陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項18記載のポリマー樹脂。

【請求項20】非膨潤状態の芳香族アルケニルポリマー粒子を実質的にポリマー

粒子の殻層において実質的に純粋なガス状三酸化硫黄によりスルホン化することを特徴とする粒子の形態にあるスルホン化された芳香族アルケニルポリマー樹脂の調製方法。

【請求項21】スルホン化の前に前記ポリマーを含有する反応空間を減圧にさらすことを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項22】前記反応空間を10000パスカル以下の圧力、好ましくは1000パスカル以下、そして最も好ましくは50ないし100パスカルの間の圧力にさらすことを特徴とする請求項21記載の方法。

【請求項23】前記ポリマーはポリエチレン以外であることを特徴とする請求項20又は21記載の方法。

【請求項24】スルホン化する前記ポリマーは、架橋された芳香族アルケニルポリマーであることを特徴とする請求項20ないし23のいずれか1項記載の方法。

【請求項25】前記ポリマーはスチレン骨格を有することを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項26】前記架橋剤は、ジビニルベンゼン、イソプレン、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレート、グリコールジメタクリレート又はグリコールジアクリレートのような芳香族アルケニル又は脂肪族架橋剤であることを特徴とする請求項24又は25記載の方法。

【請求項27】スルホン化する前記ポリマーは、ゲル型ポリマーであることを特徴とする請求項24ないし26のいずれか1項に記載の方法。

【請求項28】スルホン化する前記ポリマーは、スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーであることを特徴とする請求項20ないし27のいずれか1項記載の方法。

【請求項29】前記ポリマーの前記架橋度は、0.5ないし12%DVBの間、好ましくは1ないし10%DVBの間であることを特徴とする請求項27又は28記載の方法。

【請求項30】スルホン化する前記ポリマーは、大多孔性ポリマーであることを特徴とする請求項20ないし26、又は28のいずれか1項記載の方法。

【請求項 3 1】前記ポリマーの前記架橋度は、4 ないし 30 % DVB の間、好ましくは 8 ないし 20 % DVB の間であることを特徴とする請求項 3 0 記載の方法。

【請求項 3 2】20 ないし 120℃、好ましくは 40 ないし 80℃の温度において前記ポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 1 項のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 3】0. 1 ないし 5. 5 ミリ当量／グラムの間、好ましくは 0. 2 ないし 5. 5 ミリ当量／グラム、さらに好ましくは 0. 2 ないし 4. 2 ミリ当量／グラム、そして最も好ましくは 1 ないし 3 ミリ当量／グラムの間のスルホン化度まで前記ポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 2 項のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 4】スルホン化する前記ポリマーは球形であることを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 3 項のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 5】スルホン化する前記ポリマーの前記粒度分布は、UC 単位で 1 ないし 1. 7 の間、好ましくは 1 ないし 1. 25 の間であることを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 6】前記樹脂は、微粉碎された形態にあることを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 5 項のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 7】前記ポリマー樹脂は、イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 2 0 ないし 3 6 項のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 3 8】前記ポリマー樹脂は、強酸性の陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 3 7 記載の方法。

【請求項 3 9】請求項 1 ないし 1 9 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂のクロマトグラフィー用樹脂としての使用。

【請求項 4 0】請求項 1 ないし 1 9 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂のイオン交換樹脂としての使用。

【請求項 4 1】請求項 1 ないし 1 9 のいずれか 1 項記載のスルホン化されたポリマー樹脂の触媒樹脂としての使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PLI/FI 00/00350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 280 353 A (ROHM & HAAS CO) 20 November 1961 (1961-11-20) page 5, column 2, line 30 - line 33 page 5, column 2, line 37 - line 42 ---	1-43
A	STEIN W ET AL: "ALPHA-SULFONATED FATTY ACIDS AND ESTERS: MANUFACTURING PROCESS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS" THE JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, vol. 52, 1975, pages 323-329, XP002901182 page 324, column 1, line 24 -column 2, line 9; figure 1 --- -/-	1-43

☒ Further documents are listed in the continuation of list C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 August 2000

Date of mailing of the international search report

10.10.2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 29116 Postfach 2  
181 - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2000, Tz. 31 651 651 ext. 4,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

H. Danielsson

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PLI/FI 88/00350

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 220 739 A (WALLES WILHELM E) 2 September 1980 (1980-09-02) column 1, line 24 - line 26 column 1, line 59 - line 67 column 4, line 10 - line 34; claims ----	1-43
A	DE 26 27 877 A (SUNITOMO CHEMICAL CO) 5 January 1978 (1978-01-05) the whole document ----	1-43
A	US 3 252 921 A (R.D. HANSEN ET AL) 24 May 1966 (1966-05-24) column 1, line 32 - line 36; claims -----	1-43

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FI 00/00350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1280353 A		CH 429183 A GB 973971 A NL 261238 A US 3218301 A	16-11-1965
US 4220739 A	02-09-1980	NONE	
DE 2627877 A	05-01-1978	NONE	
US 3252921 A	24-05-1966	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)

## フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 ヘイッキ ヘイッキラ  
フィンランド エフアイエヌ-02320 エ  
スプー リスティニエメンティ 32 ジ  
ー 33

(72) 発明者 ヘイッキ モノネン  
フィンランド エフアイエヌ-48700 キ  
ミンリーナ ヨキランナンティ 10 エ  
フ

(72) 発明者 ハンヌ パアナネン  
フィンランド エフアイエヌ-02460 カ  
ントフィック ニッチボルク 14

(72) 発明者 ヤーリ チイーホーネン  
フィンランド エフアイエヌ-53850 ラ  
ッペーランタ カイホスオンカツ 6  
エー 5

Fターム(参考) 4G066 AA47A AA47B AB01D AB03D  
AB05D AC14C AD01B AE01B  
AE10B BA09 BA36 BA38  
CA56 DA07 EA01 FA17 FA34  
FA35 FA37 FA38  
4J100 AB00P AB02P BA56 CA23  
EA05 EA09 HA53 HA61 HB54  
HE01 HE03 JA16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**